

ДИНАМИЧЕСКИЕ СОЛИТОНЫ СО СПИНОМ $S = 1/2$ И НУЛЕВЫМ ЗАРЯДОМ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПОЛИАЦЕТИЛЕНЕ

А.Н. Чувывров, Л.А. Косых, Г.В. Леплянин

Сообщается о наличии динамических солитонных состояний, характеризующихся спином равным $1/2$ и нулевым зарядом в кристаллическом полиацетилене.

Известно, что для полиацетилена (ПА) в зависимости от параметра димеризации ρ возможны различные локализованные состояния типа солитонных возбуждений. Существует множество попыток исследования солитонных состояний методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) ¹⁻⁴. К сожалению большинство этих исследований не интерпретируется однозначно ⁵, основная причина заключается в сильном влиянии примесей и дефектов цепей на форму сигнала и величину динамической восприимчивости. Не улучшают ситуацию тщательные меры по изоляции образцов от кислорода, поскольку это не ликвидирует дефекты на цепи, возникающие в процессе синтеза. Иная ситуация в кристаллическом ПА: здесь, в отличие от ПА, полученного по методу Ширакавы, существует дальний порядок в укладке цепей и низка степень дефектности структуры, что делает эффективным применение метода ЭПР для исследования топологических и динамических солитонных состояний в кристаллах ПА. Целью настоящей работы является исследование динамических солитонных состояний со спином $S = 1/2$ и нулевым зарядом в кристаллическом ПА.

Измерения спектров ЭПР проводились на базе спектрометра РЭ-1306 с длиной волны $\lambda = 3$ и с цифровой разверткой магнитного поля. Температурные измерения с целью определения энергии активации спиновых состояний проводились на низкотемпературной приставке с минимальным охлаждением до 4,2 К.

Прямым доказательством существования динамических солитонов со спином $S = 1/2$ и нулевым зарядом считается сужение линии ЭПР при допинге ПА. При этом оценки показывают степень делокализации электрона на 50 – 100 атомов углерода. Ниже будет рассмотрена другая ситуация, когда движется частица, локализованная на один узел. Поэтому рассмотрим подробнее влияние движущегося солитона без заряда, но со спином $1/2$ на эффекты резонансного поглощения СВЧ сигнала в магнитном поле. При этом считается, что время спин-решеточной релаксации спинов велико и ориентация спина за время прохождения солитоном отдельной цепочки не изменяется. Концентрация спинов мала и они слабо взаимодействуют друг с другом. В этой ситуации поведение сигналов ЭПР типично для эффектов адиабатического прохождения резонансных линий. Простейшие эффекты прохождения для одного спинового пакета рассматривались еще в работах Блоха ⁶, для линий с неоднородным уширением-Бугаем ⁷. Условие адиабатичности для магнитных полей $H = H_0(t) + H_m \cos(\omega_m t)$ выполнено, когда

$$H_1 / \omega_m H_m \ll \sqrt{T_1 T_2}, \quad \omega_m H_m \ll \gamma H_1^2,$$

где T_1, T_2 – времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации, H_0 – статическое поле, H_m, ω_m – величина и частота модулирующего поля, H_1 – поле СВЧ волны. Если ширина спинового пакета равна ΔH , то при $H_m > \Delta H$ изменение поля приводит к прохождению через резонанс и распределение частиц по спиновым уровням станет обратным, когда $H_m \ll \Delta H$, то нет прохождения через резонанс. Это позволяет сделать оценку ширины спинового пакета по слабой зависимости сигнала от H в окрестности $H_m \sim \Delta H$. Такая зависимость приведена на рис. 1, откуда $\Delta H \sim 0,2$ Э, что соответствует сильной делокализации спина по цепи при его движении при больших временах спин-решеточной релаксации $T_1 \sim 10^{-4}$ с.

Учитывая величину СТС на протонах ~ 23 Э, значение делокализации равно 150 – 200 атомов

углерода. Последнее соответствует появлению в системе слабо взаимодействующих спинов с акустическими фононами.



Рис. 1. Зависимость интенсивности сигнала поглощения I кристаллического ПА от амплитуды модулирующего поля H_m

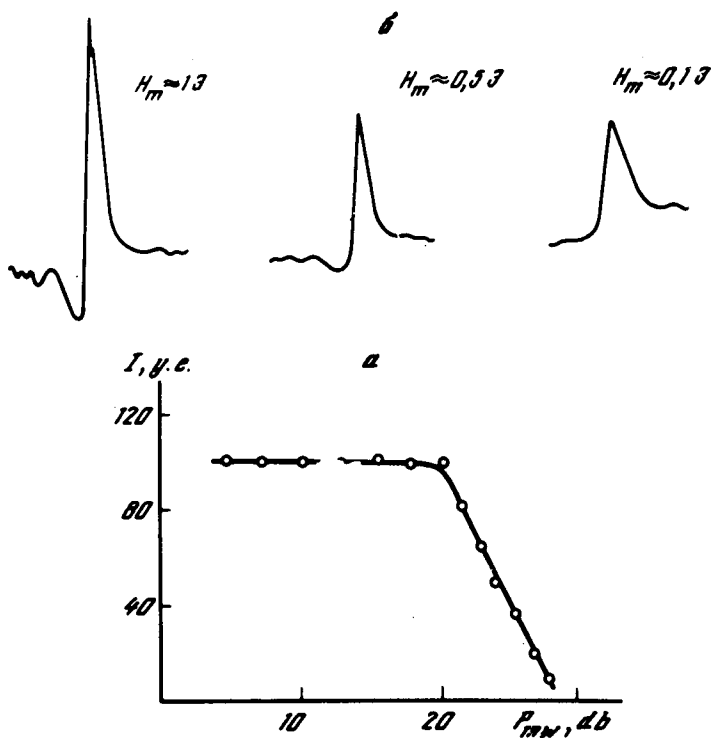


Рис. 2. Зависимость интенсивности сигнала поглощения I кристаллического ПА от величины мощности СВЧ поля P_{mw} (а); форма сигналов ЭПР кристаллического ПА от амплитуды модулирующего поля H_m (б)

С учетом сказанного, поглощение СВЧ носит равномерный характер во всем диапазоне магнитных полей вплоть до H_0 , а производная поглощаемой мощности имеет пик при полях $H \sim H_0$. Вообще говоря, когда имеется сильная корреляция ориентации спинов за счет обменного взаимодействия, в цепочке ПА может возникнуть магнитостатическая солитонная мода, а сам спектр поглощения имеет несколько пиков при $H < H_0$, определяемых размерами цепочки.

Линии ЭПР, имеющие форму описанную выше, всегда наблюдаются на спектрах моноклинной модификации в очень чистых образцах. Механизм появления динамических солитонов в этой кристаллической модификации обсуждался выше. В эксперименте, как правило, наблюдается триплет, который при больших мощностях СВЧ значительно интенсивнее пика резонанса на динамических солитонах. Это связано с очень быстрым насыщением линии из-за большого ($\sim 10^{-4}$ с) времени спин-решеточной релаксации (рис. 2а). Поэтому для отделения и гашения триплета применялись очень небольшие амплитуды модуляции магнитного поля. Формы сигналов при выделении линии поглощения на динамических солитонах показаны на рис. 2б.

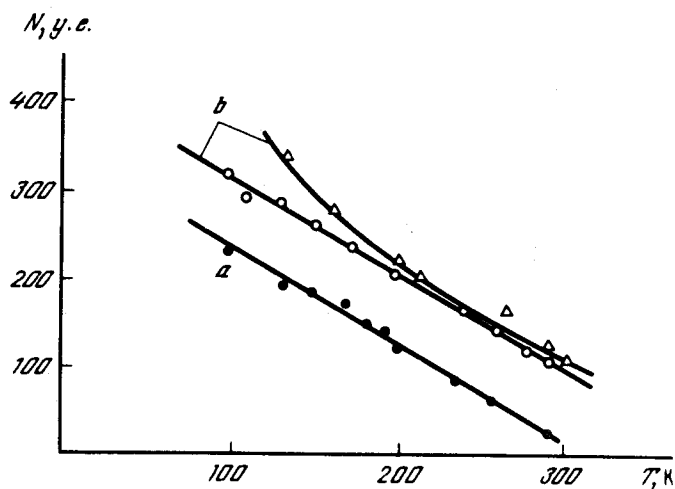


Рис. 3. Температурные зависимости плотности спиновых состояний N в кристаллическом ПА моноклинной (а) и гексагональной (б) модификациях

Рассмотрим температурную зависимость числа динамических солитонов, вычисленную из площади под кривой поглощения в интервале $0 < H < H_0$. При таких оценках необходимо учитывать, что наблюдаемый пик на дифференциальной кривой поглощения зависит от крутизны кривой поглощения при H_0 и от числа солитонов. Поэтому для разделения этих вкладов необходим тщательный анализ формы и ширины пика. Анализ ширины кривых при различных температурах указывает на изменение числа солитонов за счет их рассеяния. Зависимости от температуры площадей под кривыми приведены на рис. 3; из анализа этих зависимостей вытекает, что число динамических спиновых состояний изменяется линейно с ростом температуры и исчезает в области 373 — 423 К. Отметим обратимость этого эффекта: многократное циклирование температурных зависимостей позволяет их воспроизводить с большой точностью. Так как изменение числа центров, например от температуры, на один градус составляет $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, то это не объясняется только линейным взаимодействием спинов с решеточными колебаниями цепи. Ответ о природе сигнала ЭПР, по-видимому, следует из изменений формы линии ЭПР: выше точки перехода и исчезновения сигнала поглощения на динамических солитонах сигнал от топологических солитонов имеет форму дублета. Последнее связано с образованием гексагональной фазы, то есть природа T_c определяется чисто структурными превращениями при появлении расторможенности цепочек в моноклинной или ромбической

модификациях ПА. На это же указывает подавление сигнала от динамических солитонов слабым допингом, при котором указанный переход фиксируется структурными методами.

Осуществление экспериментов с очень слабым допингом до перехода в гексагональную модификацию позволяет пронаблюдать другую ситуацию: сильное обменное взаимодействие и появление магнитостатической моды при низких температурах. Однако исследование этой моды представляет самостоятельный интерес и в рамках данной работы не рассматривается.

Литература

1. Nechtschein M., Devreux F., Guglielmi M., Holczer K. Phys. Rev., B, 1983, 27, 61.
2. Kinoshita N., Tokumoto M., Shirakawa H. Mol. Cryst., 1982, 83, 1099.
3. Holczer L., Boucher J.P., Devreux F., Nechtschein M. Phys. Rev. B, 1981, 23, 1051.
4. Bernier P., Rolland M., Linaya C., Dist M. Polymer, 1980, 21, 7.
5. Журавлева Т.С. Успехи химии, 1987, LVI, 128.
6. Bloch F. Phys. Rev., 1946, 70, 460.
7. Бугай А.А. ФТТ, 1962, 4, 11.

Отдел физики и математики
Башкирского филиала АН СССР

Поступила в редакцию
18 августа 1988 г.